



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 205 769 A1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **86103902.2**

⑤① Int. Cl.⁴: **C08L 95/00 , C10C 3/00 ,
D06N 5/00 ,
//C08L21/00,C08L23/00**

⑳ Anmeldetag: **21.03.86**

③① Priorität: **15.06.85 DE 3521596**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.86 Patentblatt 86/52

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **Rütgerswerke Aktiengesellschaft
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt a.Main 1(DE)**

⑦② Erfinder: **Omran, Jafar, Dr.
Ahornstrasse 25
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)
Erfinder: Rühl, Karl, Dr.
Hochwaldstrasse 13
D-6350 Bad Nauheim(DE)
Erfinder: Zander, Maximilian, Prof. Dr.
Friedenstrasse 9
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)**

⑤④ **Bituminöse Masse und ihre Verwendung.**

⑤⑦ Bituminöse Masse und ihre Verwendung

Für die Imprägnierung von Verstärkungseinlagen, wie Glasfaser- und Polyestervliesen, die bei der Herstellung von bituminösen Dachdichtungsbahnen verwendet werden, wird eine Tränkmasse beschrieben. Sie besteht aus überwiegend paraffinisch-naphthenischen Visbreaker-Rückständen mit einem Erweichungspunkt (R.u.K.) von 25 bis 65 °C, einem Siedebeginn zwischen 340 und 550 °C, einer Penetration von maximal 300 . 1/10 mm und einem Flammpunkt oberhalb 250 °C, denen 2,5 bis 40 Gew.-% eines Kautschuks oder eines Polyolefins zugemischt sind. Die Massen werden im Temperaturbereich von 120 bis 190 °C homogenisiert. Wegen ihrer niedrigen Viskosität sind Tränktemperaturen zwischen 130 und 150 °C möglich. Die Masse hat eine ausgezeichnete Imprägniereigenschaft, wie die Wasserlagerung zeigt.

EP 0 205 769 A1

Bituminöse Masse und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mit Kunststoffen modifizierte Masse und ihre Verwendung zur Herstellung von Bauwerksabdichtungen, insbesondere von Dachdichtungsbahnen.

Bitumen wird im allgemeinen aus den Rückständen der Rohöldestillation hergestellt. Es enthält je nach Art des Rohöls unterschiedliche Mengen an paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Bestandteilen und zeigt entsprechend seiner Zusammensetzung jeweils ein unterschiedliches chemisches Verhalten. So ist nicht jeder Rohölrückstand für die Bitumen-Herstellung geeignet.

Je nach Destillationsgrad werden mehr oder weniger harte Bitumina mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften erhalten. Besonders harte Bitumina werden bei der Hochvakuum-Destillation durch Abtrennen hochsiedender Zylinderöle gewonnen. Eine andere Möglichkeit, aus weichem Destillationsbitumen härtere Bitumentypen zu erzeugen, ist das Verblasen mit Luft, gegebenenfalls unter Verwendung von Katalysatoren. Das so hergestellte geblasene Bitumen hat gegenüber einem vergleichbaren Destillationsbitumen eine höhere Elastizität. Außerdem läßt sich Bitumen durch selektive Fällungsreaktionen aus Erdölfraktionen gewinnen. So fällt beispielsweise bei der Propan-Extraktion zur Herstellung hochwertiger Schmieröle ein Extraktionsbitumen als Nebenprodukt an. Alle diese unterschiedlichen Bitumentypen sind heute auf dem Markt vorhanden.

Ebenso vielfältig wie die Bitumentypen sind auch ihre Verwendungsmöglichkeiten als Bindemittel oder Dichtungs-

und Isoliermittel im Bauwesen. Das von den Raffinerien gelieferte Bitumen kann jedoch heute nur noch in wenigen Fällen ohne vorherige Aufarbeitung direkt als Baustoff verwendet werden. Infolge der gestiegenen Anforderungen werden die Bitumina daher durch Zusätze von Füllstoffen, Weichmachern und Kunststoffen modifiziert.

Wegen der ständig gestiegenen Rohölpreise werden in den Raffinerien die Rohöldestillationsrückstände mehr und mehr Spaltprozessen unterworfen, um durch eine höhere Ölausbeute das Aufarbeitungsverfahren wirtschaftlicher zu gestalten. Als Rückstände fallen dabei sogenannte Krackteere an, die wegen ihrer Temperatur- und Sauerstoffempfindlichkeit (Abraham: Asphalts and allied Substances, Vol. 2, 6th Ed., Seite 163) nicht für die Bitumen-Herstellung geeignet sind. So werden beispielsweise Visbreaker-Rückstände als schweres Heizöl

genutzt, dessen Viskosität durch Zumischen von Mitteldestillaten eingestellt werden kann (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 10, Seite 668).

Da für die Bitumen-Herstellung geeignete preiswerte Rohstoffe in immer geringerem Maße zur Verfügung stehen, bestand die Aufgabe, die Rohstoffbasis zu erweitern und aus bisher für diese Zwecke nicht verwendeten mineralölstämmigen Rückständen bituminöse Massen zu entwickeln und geeignete Verwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung von Bauwerksabdichtungen für diese Massen zu finden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine bituminöse Masse, bestehend aus einem Rückstand, erhältlich aus dem Visbreaking-Prozeß beim Einsatz von überwiegend paraffinisch-naphthenischen Rohöldestillationsrückständen mit einem Flammpunkt oberhalb 250 °C, einem Erweichungspunkt (Ring und Kugel) von 25 bis 65 °C, einer Penetration von maximal 300 · 1/10 mm und einem Siedebeginn von 340 bis 550 °C, dem bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 190 °C 2,5 bis 40 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse eines natürlichen oder synthetischen Kautschuks, eines Polyolefins oder eines Gemisches aus diesen Stoffen homogen zugemischt sind, wobei die Masse gegebenenfalls durch Zusätze modifiziert ist.

Visbreaker-Rückstände sind in hohem Maße temperaturempfindlich und wenig oxidationsbeständig. Sie zeigen daher keine für die Verwendung als Bitumen für Bauwerksabdichtungen ausreichende Alterungsbeständigkeit (Fuel, 1984, Vol. 63, Seiten 1515 -1517). Es war daher überraschend, daß die erfindungsgemäße Masse selbst bei einer Temperatur von 180 °C unter ständiger Bewegung in Gegenwart von Luft nur eine Zunahme des Erweichungspunktes und eine Verminderung der Penetration aufwies, die etwa in der gleichen Größenordnung lagen wie bei einem vergleichbaren Destillationsbitumen. Die Alterungsbeständigkeit dieser Masse entspricht also der eines vergleichbaren Destillationsbitumens.

Vorzugsweise werden Visbreaker-Rückstände mit einem Erweichungspunkt (Ring und Kugel) von etwa 40 °C und einem Siedebeginn von etwa 480 °C verwendet. Diese Rückstände haben eine Penetration von etwa 210 · 1/10 mm. Sie besitzen selbst keine ausreichende Elastizität, erhalten aber durch das Zumischen von 2,5 bis 5 Gew.-% Kautschuk bereits Eigenschaften, die denen reiner Bitumenmassen oder entsprechender Bitumen-Kautschuk-Massen überlegen sind.

Für Polymerzusätze über 15 Gew.-% werden vorzugsweise Visbreaker-Rückstände mit einem Erweichungspunkt (R.u.K.) von weniger als 40 °C verwendet. Die Verarbeitbarkeit wird dadurch verbessert. Die Verwendung von Visbreaker-Rückständen mit einem Erweichungspunkt (R.u.K.) von mehr als 65 °C ist nur möglich, wenn zusätzlich Weichmacher wie beispielsweise Gasöle aus der Vakuumdestillation des Visbreakers zugegeben werden.

Als Kautschuk können alle festen unvulkanisierten Naturkautschuke ebenso verwendet werden wie die Synthetikautschuke, also Styrol-Butadien-Mischpolymerisate, Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisate, Polyisopren, Polybutadien, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Polyurethan-Kautschuk usw. und Kautschukderivate wie Cyclokautschuk. Bevorzugt werden Styrol-Butadien-Kautschuke mit den Visbreaker-Rückständen gemischt.

Als Polyolefine werden Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen und Ethylencopolymerisate eingesetzt, vorzugsweise jedoch Polyethylenabfälle.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Masse lassen sich in an sich bekannter Weise durch den Zusatz von weiteren Polymeren wie Kohlenwasserstoffharze (z.B. Cumaron-Inden-Harz), Polyvinylchlorid, Naturharze (z.B. Montanharz und Kolophonium), polymere Acrylate und Methacrylate, Polyadditionsverbindungen (z.B. Polyurethane und Epoxidharze) und Polykondensationsprodukte - (z.B. Polyamide, Phenolharze und Polyester) variieren. Da nicht alle diese Polymere in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich sind, müssen gegebenenfalls aromatische Öle als Weichmacher zugesetzt werden.

Je nach Verwendungszweck kann die bituminöse Masse auch durch den Zusatz von Füllstoffen modifiziert werden. Als Füllstoffe können neben Gesteinsmehlen wie Schiefermehl, Kaolin und Talkum auch anorganische und organische Fasern verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

82 Gew.-Teile eines Visbreaker-Rückstandes mit einem Erweichungspunkt EP (Ring und Kugel) von 27 °C, einer Penetration von 300 . 1/10 mm, einem Flammpunkt von 292 °C, einem Siedebeginn von 345 °C und einem Verhältnis Paraffine/Naphthene von 50/50 wird bei 180 °C mit 18 Gew.-Teilen eines Styrol-Butadien-Kautschuks - (Finaprene 411 P) in einem Rührkessel homogen gemischt. Die Mischzeit beträgt 90 min. Die erhal-

tene bituminöse Masse ist durch folgende Parameter gekennzeichnet:

EP (R. u. K.) 119 °C

Penetration 45 . 1/10 mm

Beispiel 2

60 Gew.-Teile eines Visbreaker-Rückstandes wie in Beispiel 1 wird bei 170 °C mit 40 Gew.-Teilen Polypropylen (Vispol 2000 / Typ C) homogen gemischt. Die Mischzeit beträgt 80 min. Die bituminöse Masse hat folgende physikalischen Eigenschaften:

EP (R. u. K.) 153 °C

Penetration 46 . 1/10 mm

Beispiel 3

88 Gew.-Teile eines Visbreaker-Rückstandes mit einem EP (R. u. K.) von 36 °C, einer Penetration von 288 1/10 mm, einem Flammpunkt von 294 °C, Siedebeginn von 370 °C und einem Verhältnis Paraffine/Naphthene von 70/30 wird bei 150 °C mit 12 Gew.-Teilen Polyethylen-Regenerat - (Plastikwerke Nordwalde) verrührt. Die Rührzeit beträgt 70 min. Die erhaltene bituminöse Masse ist durch folgende Parameter gekennzeichnet:

EP (R. u. K.) 106 °C

Penetration 51 . 1/10 mm

Beispiel 4

97 Gew.-Teile Visbreaker-Rückstand mit einem EP (R. u. K.) von 40 °C, einer Penetration von 208 . 1/10 mm und einem Siedebeginn von 480 °C und einem Verhältnis Paraffine/Naphthene von 30/70 wird bei 120 °C 90 min lang im Rührkessel mit 3 Gew.-Teilen eines Styrol-Butadien-Kautschuks wie im Beispiel 1 gemischt. Anschließend werden 67 Gew.-Teile Schiefermehl in die Masse eingebracht. Diese mit Füllstoffen modifizierte Masse hat folgende Eigenschaften:

EP (R. u. K.) 85 °C

Penetration 44 . 1/10 mm

Beispiel 5 (Vergleich)

Zum Vergleich wird das Beispiel 4 wiederholt, wobei der Visbreaker-Rückstand durch Bitumen B 200 ersetzt wird. Die so erhaltene Masse zeigte folgende Eigenschaften:

EP /R. u. K.) 62 °C

Penetration 74 . 1/10 mm

Obwohl die Penetration und der Erweichungspunkt des Visbreaker-Rückstandes im Beispiel 4 den Meßwerten eines Bitumens B 200 entsprechen, weichen die Eigenschaften der fertigen Massen bei sonst gleicher Rezeptur und Behandlung stark voneinander ab. Werden aus beiden Massen etwa 5 mm starke Probestreifen gegossen, so wird bei der Vergleichsmasse nach Beispiel 5 eine Entmischung der Komponenten beobachtet. Aus der Masse nach Beispiel 4 hingegen wird ein völlig homogener Probestreifen erhalten, der bei Raumtemperatur flexibel ist und bei Verformung ein hohes Rückstellvermögen zeigt.

Die Erfindungsgemäße bituminöse Masse eignet sich insbesondere zur Imprägnierung von Verstärkungseinlagen in Dachdichtungsbahnen. Als Verstärkungseinlagen können Gewebe und Vliese aus organischen und anorganischen Fasern wie Glasgewebe, Glasvliese, Rohfilzpappen, Polyester-gewebe und Polyestervliese sowie Jutegewebe verwendet werden. Normalerweise werden für die Imprägnierung die Bitumensorten B 200, B 80 und B 65 verwendet (Bitumen und Asphalt, Seite 95). Die Imprägnierung erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 200 °C (Bitumen und Asphalt, Seite 98). Wegen der geringen Viskosität der erfindungsgemäßen bituminösen Massen kann die Imprägnierung bei niedrigeren Temperaturen als 180 °C durchgeführt werden, vorzugsweise in einem Bereich von 130 bis 150 °C. Dies hat nicht nur den Vorteil, daß das Imprägnierverfahren energie-günstiger ausgeführt werden kann. Es wird außerdem bei Einlagen aus Kunststofffasern wie z.B. Polyesterfasern ein Schrumpfen der Fasern vermieden.

Beispiel 6

95,5 Gew.-Teile eines Visbreaker-Rückstandes wie im Beispiel 4 werden bei 150 °C mit 4,5 Gew.Teilen Styrol-Butadien-Kautschuk (Finaprene 411 P) gemischt und ein genadeltes Polyestervlies (265 g/m²) mit dieser bituminösen Masse durch Tränken in einer üblichen Dachbahnenanlage bei 145 °C imprägniert. Die Masse hatte einen Erweichungspunkt von EP (R.u.K.)=94 °C und eine Viskosität nach DIN 52023 Blatt 1 bei 130 °C von 70 mPa . s. Das Vlies wurde mit einer Menge von

1046 g/m² der bituminösen Masse imprägniert. Eine daraus hergestellte Dachbahn zeigte überraschenderweise nach einer 40-tägigen Lagerung im Wasser keine Wasseraufnahme im Gegensatz zu üblichen Dachbahnen mit bitumenimprägnierter Verstärkungseinlage. Als Ursache hierfür werden das günstigere Viskositätsverhalten und bessere Benetzungseigenschaften angesehen.

10 Beispiel 7

Ein Glasgewebe G 200 (Qualität 94032 Basaltvlies Weisenau / 195 g/m²) wird bei 140 °C mit 248 g/m² der gleichen bituminösen Masse wie im Beispiel 6 imprägniert. Eine daraus hergestellte Dachbahn zeigte nach 40-tägiger Wasserlagerung keine Wasseraufnahme. Übliche Dachbahnen hingegen zeigen bereits nach einstündiger Wasserlagerung eine zum Teil erhebliche Wasseraufnahme. (Bitumen, 1983, Seiten 32 und 33).

Da die Wasseraufnahme ein ausgezeichnetes Indiz für die Güte der Imprägnierung ist, folgt aus diesem Test, daß die erfindungsgemäße Masse die für die Verwendung als Tränkmasse bei der Herstellung bituminöser Dachdichtungsbahnen geforderten Eigenschaften in hervorragender Weise erfüllt.

30 Ansprüche

1. Bituminöse, mit Kunststoffen modifizierte Masse, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus einem Rückstand besteht, erhältlich aus dem Visbreaking-Prozeß beim Einsatz von überwiegend paraffinisch-naphthenischen Rohödestillationsrückständen mit einem Flammpunkt oberhalb 250 °C, einem Erweichungspunkt (Ring und Kugel) von 25 bis 65 °C, einer Penetration von maximal 300 . 1/10 mm und einem Siedebeginn von 340 bis 550 °C, dem bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 190 °C 2,5 bis 40 Gew.-% -

bezogen auf die gesamte Masse -eines natürlichen oder synthetischen Kautschuks, eines Polyolefins oder eines Gemisches aus diesen Stoffen homogen zugemischt sind, wobei die Masse gegebenenfalls durch Zusätze modifiziert ist.

2. Bituminöse Masse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Visbreaker-Rückstand einen Erweichungspunkt von etwa 40 °C und einen Siedebeginn von etwa 480 °C hat.

3. Bituminös Masse nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Visbreaker-Rückstand 2,5 bis 5 Gew.-% -bezogen auf die gesamte Masse -eines Styrol-Butadien-Kautschuks zugemischt sind.

4. Bituminöse Masse nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie bis zu 12 Gew.-% -bezogen auf die gesamte Masse - Polyethylenabfälle enthält.

5. Verwendung der bituminösen Masse nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Tränkmasse zur Imprägnierung von Verstärkungseinlagen für bituminöse Dachdichtungsbahnen bei Temperaturen unterhalb von 180 °C.

6. Verwendung der bituminösen Masse nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Tränkungs- masse zur Imprägnierung von Glasfaser- und Polyesterfaservliesen im Temperaturbereich von 130 bis 150 °C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

1. The first step is to identify the problem or question that needs to be answered. This involves understanding the context and the specific requirements of the task.

●

(5)





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 3902

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																								
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)																					
A	US-A-2 847 359 (H. BEUTHER)		C 08 L 95/00 C 10 C 3/00 D 06 N 5/00 //																					
A	BE-A- 733 935 (G. DELECAUT)		C 08 L 21/00 C 08 L 23/00																					
A	EP-A-0 009 432 (COMPOSANTS INDUSTRIALISES DU BATIMENT)																							
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)																					
			C 08 L C 10 C C 10 G																					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																								
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-09-1986	Prüfer GIRARD Y.A.																					
<div>EPA Form 1503 DER2</div> <table><tr><td>X</td><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>Y</td><td>von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td></td><td>von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A</td><td>technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O</td><td>nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P</td><td>Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T</td><td>der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				X	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Y	von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A	technologischer Hintergrund		O	nichtschriftliche Offenbarung		P	Zwischenliteratur		T	der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																						
Y	von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																						
	von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																						
A	technologischer Hintergrund																							
O	nichtschriftliche Offenbarung																							
P	Zwischenliteratur																							
T	der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																						

1000

1000

1000